

УДК 621.594

Основные особенности образования твердой фазы диоксида углерода

Канд. техн. наук М. М. ДАНИЛОВ¹, А. С. СМИРНОВ²

¹refmach@mail.ru, ²pvt711@mail.ru

Университет ИТМО

Институт холода и биотехнологий

191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

При изучении процесса вымораживания диоксида углерода в турбодетандерах важно знать кинетику образования твердой фазы. Необходимо учитывать влияние правильной многогранной формы кристаллов диоксида углерода на данный процесс и особенность их образования по мере изменения степени переохлаждения потока. Кристаллический зародыш сравнивается с молекулярным кристаллом диоксида углерода, определяется равновесная форма кристалла-зародыша. Размер кристалла-зародыша мало зависит от изменения температуры среды и парциального давления паров диоксида углерода (температуры насыщения), а определяется, в основном, величиной переохлаждения потока. Предложен способ вычисления удельной поверхностной энергии кристалла диоксида углерода, а также способ вычисления размеров равновесных кристаллов, образующихся при различных значениях переохлаждения потока.

Ключевые слова: вымораживание, диоксид углерода, кристаллы, удельная поверхностная энергия, поверхностное натяжение, переохлаждение потока.

Main peculiarities of carbon dioxide solid phase formation

Ph. D M. M. DANILOV¹, A. S. SMIRNOV²

¹refmach@mail.ru, ²pvt711@mail.ru

University ITMO

Institute of Refrigeration and Biotechnologies

191002, Russia, St. Petersburg, Lomonosov str., 9

While analyzing carbon dioxide freeze out in turbo expansion machines understanding the kinetics of solid phase formation is of great importance. The influence of the carbon dioxide crystal regular multifaceted shape on the process in question and the peculiarities of their formation when the flow is being supercooled should be taken into consideration. Seed crystal is being compared with carbon dioxide molecular crystal, its equilibrium shape being specified. Seed crystal size does not depend on the environment temperature and partial pressure of the carbon vapors (saturation temperature) greatly. It depends on the flow supercooling value to the greatest extent. The methods of carbon dioxide crystal energy specific surface area calculation and equilibrium crystals size calculation at different values of flow supercooling of have been proposed.

Keywords: freeze out, carbon dioxide, crystals, specific surface energy, surface tension, flow supercooling

Для описания процесса вымораживания диоксида углерода в объеме потока расширяющейся в турбодетандере газовой смеси, важно знать кинетику образования твердой фазы. Проведенный Я. И. Френкелем в работе [1] анализ процесса спонтанной кристаллизации показал, что кинетика кристаллизации мало отличается от кинетики спонтанной конденсации, если оставить в сторо-

не особенности, связанные с правильной многогранной формой кристаллов. Однако, именно эти особенности способны повлиять на реальную картину процесса образования и роста кристаллов.

При вычислении барьера для создания поверхностного раздела фаз необходимо рассматривать равновесную форму кристалла-зародыша, которая соответствует минимуму его суммарной поверхностной энергии [2]. С одной стороны, самой равновесной формой является шар, который соответствует минимуму энергии при данном объеме. С другой стороны, кристаллический зародыш не имеет сферической формы.

Кристаллы диоксида углерода относятся к классу молекулярных кристаллов, большую часть которых составляют неионные органические соединения. В этих кристаллах узлы решеток заняты не атомами или одноатомными ионами, а целыми молекулами. Молекула диоксида углерода имеет симметричную форму. Ее структурная формула $O=C=O$ [3].

Твердый диоксид углерода — кристаллическое тело, обладающее островными структурами. Роль островов играют молекулы. Молекулярный кристалл диоксида углерода состоит из четырех молекул. Решетка кристалла — гранецентрированная, кубическая (рис. 1). Ребро такого куба a_m называют постоянной решетки или параметром кристалла. Интерполяционная формула параметра молекулярного кристалла диоксида углерода имеет вид [4]:

$$a_m = (5,54 + 4,679 \cdot 10^{-6} \cdot T^2) \cdot 10^{-10}, \text{ м}, \quad (1)$$

где T — температура среды, К.

Молекулярный кристалл представляет собой мельчайший сгусток молекул, образующих кристаллическую структуру, и вполне может рассматриваться в качестве равновесного кристалла-зародыша. Однако, в достаточно подробно изученной кинетике процесса конденсации [5] определено, что находиться в термодинамическом равновесии с паровой средой могут только те зародыши

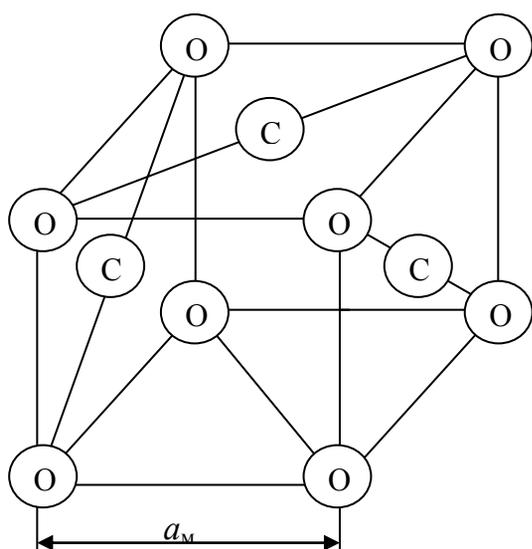


Рис. 1. Молекулярный кристалл диоксида углерода

капель, которые имеют критический радиус $r_{кр}$, величина которого определяется по формуле Кельвина

$$r_{кр} = \frac{2\sigma}{RT\rho_{ж} \ln S},$$

где σ — поверхностное натяжение капли; R — газовая постоянная среды; $\rho_{ж}$ — плотность жидкой фазы; $S = P/P_s$ — степень перенасыщения, здесь P — давление паров конденсирующегося вещества; P_s — давление насыщения паров конденсирующегося вещества при температуре среды T .

Предполагая аналогию в кинетике образования кристалла и капли, сравнив величины a_m и $r_{кр}$, можно определить, является ли молекулярный кристалл диоксида углерода кристаллом-зародышем. Согласно данным работы [6], формулы для образования зародышей капель справедливы и для образования кристаллических зародышей, при этом поверхностное натяжение капли должно быть заменено свободной энергией поверхности кристалла, соприкасающейся с парами. Поэтому, для определения критической величины кристалла необходимо знать величину поверхностной энергии для кристалла диоксида углерода. Из литературных источников известно, что эту величину экспериментально определить очень сложно, а сведения о теоретическом определении поверхностной энергии кристалла диоксида углерода отсутствуют. Поэтому, предлагается следующий способ вычисления искомой величины на примере молекулярного кристалла, учитывая, что зависимость поверхностной энергии в кристалле от его размеров незначительна [7].

Необходимым условием стабильного существования новой фазы (кристаллов диоксида углерода), т.е. поверхности раздела между двумя фазами, является положительное значение свободной энергии образования поверхности раздела. Поверхностную энергию можно представить и как энергию разрыва связей при разъединении кристалла (энергию сублимации) ϵ [2]. Для кубического кристалла с параметром решетки a требуется разрыв трех пар ближайших связей. Так как при разрыве пары связей потребляется энергия 2ϵ , то теплота сублимации $H = 2\epsilon \cdot 3 = 6\epsilon$. Следовательно, для молекулярного

кристалла кубической формы величина удельной свободной поверхностной энергии

$$U = \frac{\epsilon m_m}{a_m^2} = \frac{H m_m}{6 a_m^2}, \text{ Дж/м}^2, \quad (2)$$

где H — теплота сублимации, Дж/кг; m_m — масса молекулы, кг.

Характер изменения параметра a_m молекулярного кристалла диоксида углерода и его удельной поверхностной энергии, которые вычислены по уравнениям (1) и (2), соответственно, в диапазоне температур, характерных для исследуемого процесса вымораживания диоксида углерода, показан на рис. 2.

Для сравнения можно привести данные о величине поверхностного натяжения (удельной поверхностной энергии) водного льда, кристаллы которого также относятся к классу молекулярных кристаллов: оно определено в пределах $(90 \dots 120) \cdot 10^{-3}$ Дж/м² [8]. Учитывая, что теплота сублимации водного льда примерно в 4 раза больше, чем у диоксида углерода, полученные результаты хорошо коррелируются с численными значениями удельной поверхностной энергии кристалла H₂O.

Для подтверждения правомерности предлагаемого способа определения удельной поверхностной энергии кристаллической фазы диоксида углерода могут быть использованы следующие рассуждения. Для трехфазного равновесия в системе капля — пар — кристалл существует определенная связь между поверхностным натяжением жидкой и твердой фазы одного и того же вещества, определяемая приближенным соотношением [9]:

$$\sigma_{тв} = \sigma_{ж} \left(\frac{\rho_{тв}}{\rho_{ж}} \right)^{2/3} \cdot \frac{H}{L}, \quad (3)$$

где $\rho_{тв}$ — плотность твердой фазы; L — теплота испарения.

Поверхностное натяжение жидкого диоксида углерода может быть определено по формуле Фергюссона [4]:

$$\sigma_{ж} = 80,907 \cdot 10^{-3} \left(1 - \frac{T}{304,19} \right)^{1,245}, \text{ Дж/м}^2 \quad (4)$$

Разница между значением поверхностного натяжения твердой фазы диоксида углерода в тройной точке, подсчитанным по формулам (3) и (4), и значением удельной поверхностной энергии, определенным в той же точке по уравнению (2), составляет около 30%, что, учи-

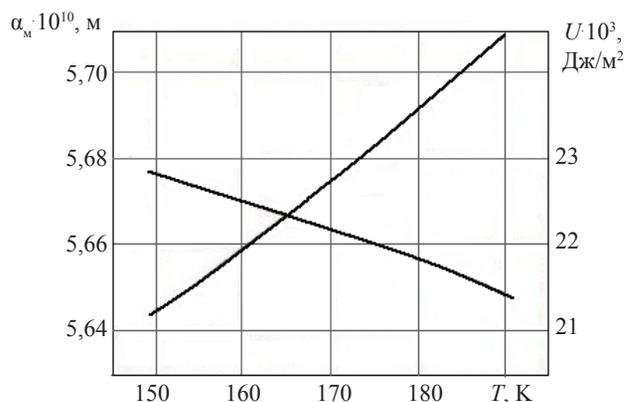


Рис. 2. Зависимость параметра решетки молекулярного кристалла диоксида углерода a_m и поверхностной энергии образования его граней U от температуры

тывая приближенный характер уравнения (3), вполне допустимо.

Чтобы определить численное значение критического радиуса применительно к кристаллу диоксида углерода, можно воспользоваться формулой Кельвина, преобразованной для определения степени переохлаждения потока ΔT , т. е. разницы между температурой насыщения паров конденсирующегося (или кристаллизирующегося) вещества при его парциальном давлении T_s и температурой среды:

$$\Delta T = \frac{2\sigma T_s}{H\rho_{\text{ж}}r_{\text{кр}}}, \quad (5)$$

Заменяя величины поверхностного натяжения капли σ и ее плотности $\rho_{\text{ж}}$ на величины поверхностной энергии кристалла U и плотность твердой фазы $\rho_{\text{тв}}$, соответственно, и решая уравнение (5) относительно критического размера кристалла $a_{\text{кр}} = r_{\text{кр}}\sqrt{2\pi/3}$ (при сравнении кубического кристалла с шаром, имеющим с ним одинаковую площадь поверхности) получим

$$a_{\text{кр}} = \frac{2\sqrt{2\pi/3} \cdot U \cdot T_s}{H\rho_{\text{тв}}\Delta T}. \quad (6)$$

Изменение величины критического параметра кристалла диоксида углерода $a_{\text{кр}}$ в диапазоне температур, характерных для исследуемого процесса вымораживания, приведенное на рис. 3, позволяет сделать вывод о том, что молекулярный кристалл диоксида углерода, будучи

более мелким, не может выполнять функцию кристалла-зародыша.

Поскольку равновесной формой для кристалла диоксида углерода является куб, можно рассматривать дискретное увеличение размеров кристалла. Рост молекулярного кристалла будет осуществляться за счет таких же кристаллов, прилипающих к его граням и дополняющих объем до формы куба. Таким образом, можно рассматривать кристаллы с параметром a_m , равным $2a_m, 3a_m, 4a_m$ и т. д. Зоны образования кристаллов-зародышей, имеющих такие параметры a , изображены на рис. 3, т. е. в рассматриваемом диапазоне изменения параметров среды кристаллы-зародыши могут иметь параметр a в пределах от $2a_m$ до $5a_m$.

Анализируя зависимости, показанные на рис. 3, можно предположить, что размер кристалла-зародыша мало зависит от изменения температуры среды и парциального давления паров диоксида углерода (температуры насыщения T_s), а определяется, в основном, величиной переохлаждения потока ΔT .

Для примера, рассмотрим процесс расширения потока в турбодетандере, сопровождающийся понижением температуры и увеличением степени переохлаждения потока. Допустим, что поток при температуре 180 К уже достиг величины переохлаждения $\Delta T = 5$ К. При дальнейшем понижении температуры и росте степени переохлаждения потока процесс пойдет отклоняясь несколько влево от кривой $T_s = 185$ К, т. к. в процессе расширения происходит небольшое понижение температуры T_s . Если в начале процесса смогут образовываться кристаллы-зародыши с параметром $a = 5a_m$, то по мере увеличения величины переохлаждения потока смогут образовываться все более мелкие кристаллы-зародыши.

Кристаллы, полученные при дискретном увеличении молекулярного кристалла, будут обладать не только поверхностной энергией, но и поверхностным натяжением. Физический смысл этой величины следующий. Для того чтобы параметры решетки молекулярных кристаллов на поверхности составного кристалла имели ту же величину, что и в объеме составного кристалла, необходимо приложить внешние силы. Это дополнительное напряжение необходимо для того, чтобы удерживать молекулы поверхностной плоскости на тех же расстояниях, что и внутри кристалла [10]. Но, так как эта дополнительная величина на несколько порядков меньше величины поверхностной энергии кристалла, то, говоря о поверхностном натяжении граней кристаллов, последнюю величину можно считать равной поверхностной энергии (σ численно равно U).

Список литературы

1. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. — Л.: Наука, 1975. 592 с.
2. Козлова О. Г. Рост и морфология кристаллов. — М.: Изд-во МГУ, 1980. 368 с.
3. Пименова Т. Ф. Производство и применение сухого льда, жидкого и газообразного диоксида углерода. — М.: Пищ. пром-сть, 1982. 208 с.
4. Алтунин В. В. Теплофизические свойства двуокиси углерода. — М.: Изд-во стандартов, 1975. 546 с.

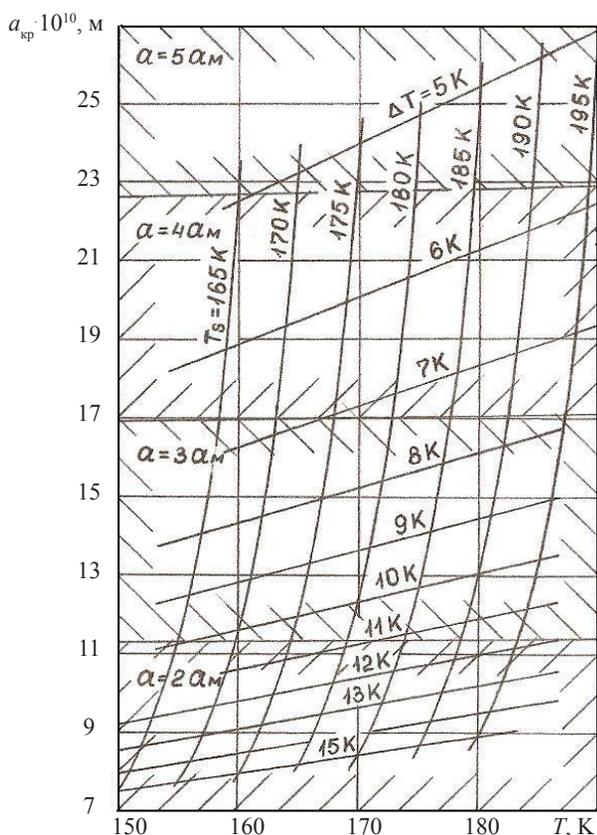


Рис. 3. Зависимость критического параметра кристалла диоксида углерода от температуры потока T , степени переохлаждения ΔT , температуры насыщения T_s и зоны дискретного образования кристаллов-зародышей с параметром a (a_m — параметр решетки молекулярного кристалла)

5. Кириллов И. И., Яблоник Р. М. Основы теории влажнопаровых турбин. — Л.: Машиностроение, 1968. 264 с.

6. Вегенер П. П., Мак Л. М. Конденсация в сверхзвуковых и гиперзвуковых аэродинамических трубах/Проблемы механики: Сб. статей. Вып. 3. — М.: Изд-во иностранной литературы, 1961. с. 254–367

7. Дранова Ж. И., Дьяченко А. М., Михайловский И. М. Исследование зависимости свободной поверхностной энергии от размера микрокристалла и температуры/Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах: Сб. докл. IV конф. по поверхностным силам. — М.: Наука, 1972. с. 59–62.

8. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. — М.: Мир, 1979. 368 с.

9. Волкова Е. М. К термодинамической оценке поверхностного натяжения твердых тел/Вопросы физики формообразования и фазовых превращений: Межвуз. темат. сб. — Калинин: КГУ, 1979. с. 40–45

10. Бенсон Г., Юн К. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение кристаллических твердых тел/Межфазовая граница газ — твердое тело: Сб. статей. — М.: Мир, 1970. с. 72–79.

References

1. Frenkel' Ja. I. Kineticheskaja teorija zhidkostej. — L.: Nauka, 1975. 592 p.

2. Kozlova O. G. Rost i morfologija kristallov. — М.: Izd-vo MGU, 1980. 368 p.

3. Pimenova T. F. Proizvodstvo i primenenie suhogo l'da, zhidkogo i gazoobraznogo dioksida ugleroda. — М.: Pishh. prom-st', 1982. 208 p.

4. Altunin V. V. Teplofizicheskie svojstva dvoukisi ugleroda. — М.: Izd-vo standartov, 1975. 546 p.

5. Kirillov I. I., Jablonik R. M. Osnovy teorii vlazhno-parovyh turbin. — L.: Mashinostroenie, 1968. 264 p.

6. Vegener P. P., Mak L. M. Kondensacija v sverh-zvukovyh i giperzvukovyh ajerodinamicheskikh trubah/Problemy mehaniki: Sb. statej. Vol. 3. — М.: Izd-vo inostrannoj literatury, 1961. pp. 254–367

7. Dranova Zh. I., D'jachenko A. M., Mihajlovskij I. M. Issledovanie zavisimosti svobodnoj poverhnostnoj jenerгии ot razmera mikrokrystalла i temperatury/Poverhnostnye sily v tonkih plenkah i dispersnyh sistemah: Sb. dokl. IV konf. po poverhnostnym silam. — М.: Nauka, 1972. pp. 59–62.

8. Adamson A. Fizicheskaja himija poverhnostej. — М.: Mir, 1979. 368 p.

9. Volkova E. M. K termodinamicheskoj ocenke poverhnostnogo natjazhenija tverdyh tel/Voprosy fiziki formoobrazovaniya i fazovyh prevrashhenij: Mezhvuz. temat. sb. — Kalinin: KGU, 1979. pp. 40–45

10. Benson G., Jun K. Poverhnostnaja jenerгija i poverhnostnoe natjazhenie kristallicheskih tverdyh tel/Mezhfazovaja granica gaz — tverdoe telo: Sb. statej. — М.: Mir, 1970. pp. 72–79.

eLIBRARY.RU

ИМПАКТ-ФАКТОР РИНЦ –

численный показатель важности научного журнала

Импакт-фактор рассчитывается на основе данных по цитированию журнала в РИНЦ за предыдущие два года (или пять лет) и отражает среднее число цитирований одной статьи в журнале.

Импакт-фактор отражает востребованность в мировом научном сообществе публикуемого в журнале материала.

Рекомендации для авторов журнала «Вестник МАХ»

Для повышения библиометрических показателей, публикационной активности авторов и журнала в рейтинговой таблице РИНЦ, для увеличения импакт-фактора издания необходимо:

✓ обращать внимание на приоритетные направления и востребованные ведущими отраслями материалы, научно-технические разработки в данных областях;

✓ ссылаться в размещаемой в Вестнике МАХ статье на работы, опубликованные ранее в Вестнике МАХ, как самого автора, так и коллег. Это повысит индекс самоцитирования журнала и импакт-фактор журнала в целом;

✓ размещать научные материалы в сторонних журналах с высоким импакт-фактором, ссылаясь на работы, соответствующие тематике и опубликованные ранее в Вестнике МАХ, как самим автором, так и другими авторами.

Вестник МАХ включен в предварительный список 1500 наиболее рейтинговых изданий, который составлен по итогам проведенного анализа НЭБ.